

No title available

Publication number: JP11505571T

Publication date: 1999-05-21

Inventor:

Applicant:

Classification:

- international: C09D103/04; C09D5/02; C09D129/04; C09D133/02;
C09D133/06; C09D171/02; C23C22/00; C23C22/34;
C23C22/37; C23C22/56; C23F11/12; C09D103/00;
C09D5/02; C09D129/00; C09D133/02; C09D133/06;
C09D171/00; C23C22/00; C23C22/05; C23F11/10;
(IPC1-7): C23C22/56; C09D103/04; C09D129/04;
C09D133/02; C09D171/02; C23F11/12

- European:

Application number: JP19950534004T 19950508

Priority number(s): WO1995US05225 19950508

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP11505571T

.....
Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

【物件名】

刊行物 1

刊行物 1

【添付書類】

39 014

(18) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平11-505571

(43) 公表日 平成11年(1999) 5月21日

| (51) Int. Cl. ⁴ | 識別記号 | F I |
|-----------------------------------|------|----------------|
| C 2 3 C 22/56 | | C 2 3 C 22/56 |
| C 0 9 D 103/04 | | C 0 9 D 103/04 |
| 129/04 | | 129/04 |
| 133/02 | | 133/02 |
| 171/02 | | 171/02 |
| 審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 38 頁) 最終頁に続く | | |

| | | | |
|---------------|---|----------|-------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願平8-534004 | (71) 出願人 | ヘンケル コーポレーション |
| (86) (22) 出願日 | 平成7年(1995) 5月8日 | | アメリカ合衆国, ペンシルバニア州 |
| (85) 国際文書出日 | 平成9年(1997) 11月10日 | | 19402, プリモス ミーティング, ジャー |
| (86) 国際出願番号 | PCT/US 95/05225 | | マンタウン バイク 140, スイート 150 |
| (87) 国際公表番号 | WO 98/35746 | (72) 発明者 | ドールマン, デビッド, ウィ. |
| (87) 国際公表日 | 平成8年(1996) 11月14日 | | アメリカ合衆国, ペンシルバニア州 |
| (81) 指定国 | EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), AU, BR, CA, JP, M X, NZ | | 17815, プルームス パーク, シヤスタ |
| | | | ドライブ 2209 |
| | | (72) 発明者 | ドーラン, ショーン, イー. |
| | | | アメリカ合衆国, ミシガン州 48312, ス |
| | | | ターリング ハイツ, ユーティカ ロード |
| | | | 37934 |
| | | (74) 代理人 | 弁理士 小野 由己男 (外1名) |
| | | | 最終頁に続く |

(54) 【発明の名称】 メタル処理用の組成物とその方法

(57) 【要約】

H₂TiF₆のようなフッ化酸とシリカのような酸化物、水酸化塩及び/または炭酸化合物との水溶性混合物を加熱すると、反側面定性的に凝縮を形成しない透明な混合物が得られる。これは、たとえ加熱前の酸化物、水酸化物、または炭酸化合物が、かなり大きい分粒子であり、光を散乱したり、加熱前の混合物を濁らせていてもそうである。加熱により得られた透明な混合物を、水溶性及び/または水分散性ポリマー、例えばビスフェノールAのジグリシジルエーテルの分散ポリマーまたは可溶性6価及び/または8価クロムのいずれかと混合して得られた組成物は、その処理によりメタルの腐食抵抗性を、特に引き続きペインティングすると改良する。接触によりメタルの腐食抵抗性を改良する別の組成物として、以下の(A')成分と(B')成分の混合水溶液が挙げられる；(A')：ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、修飾でん粉及びその混合物からなる群から選択された、ポリマー分子当たり少なくとも1個の水酸基を持つ水溶性または分散性ポリマー、(B')：アクリル酸、メタクリル酸及びその塩のポリマーとコポリマー。

(2)

特表平11-805571

【発明の要約】

請求項1.

アルミニウム及びその合金の処理に適当な水溶性液性組成物であり、
必須成分として水と、

(A')ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール及び修飾でん粉、それらの混合物からなる群から選択された水溶性または分散ポリマーと、

(B')アクリル酸、メタクリル酸及びその塩のポリマー及びコポリマーからなる群から選択された成分とを含み、

オプションとして

(C') H_2TiF_6 、 H_2ZrF_6 、 H_2HfF_6 、 H_2AlF_6 、 H_2SiF_6 、 H_2GeF_6 、 H_2SnF_6 、 HBF_4 及びその混合物からなる群から選択された成分、

(D')チタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、ホウ素、アルミニウム、ゲイジウム、ゲルマニウム及びスズの全ての水不溶性酸化物、水不溶性水酸化物、水不溶性炭酸化物及び水不溶性の元素形からなる群から選択された成分、

及び(E')Ti、Zr、Hf、B、Al、Si、Ge及びSnの全ての水溶性酸化物、水溶性炭酸化物、水溶性水酸化物からなる群から選択された成分、

の中の1以上の成分を含む組成物であり、

アルミニウムまたはアルミニウム合金の少なくともひとつのタイプの表面にコーティングをしたとき、前述水溶性液性組成物による処理を省いた以外は同一に選ばれ処理された表面と比較してアルカリ性薬液下で腐食に対する抵抗性が増すほど充分量の成分(A)及び(B)を含む組成物。

請求項2.

約1.0〜5.0のpHを持つ請求項1に記載の水溶性液性組成物であり、

必須成分として水と、

(A')ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、修飾でん粉、その混合物からなる群から選択された約0.5〜50g/lの水溶性または分散ポリマーと

(B')アクリル酸、メタクリル酸及びそれらの塩のポリマー及びコポリマーの

0.5~50g/lと、

(C') H_2TiF_6 , H_2ZrF_6 , H_2HfF_6 , H_2AlF_6 , H_2SiF_6 , H_2GeF_6 , H_2SnF_6 , HBF_4 、及びその混合物からなる群から選択された、全量で約0.01~7Mのフッ化酸とを含む、

オプションとして以下の成分、

(D') チタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、ホウ素、アルミニウム、ケイ素、ゲルマニウム及びスズの全ての水不溶性酸化物、水不溶性水酸化物、水不溶性炭酸化物及び水不溶性の元素形からなる群から選択された成分、

及び(E') Ti, Zr, Hf, B, Al, Si, Ge及びSnの全ての水溶性酸化物、水溶性炭酸化物、水溶性水酸化物からなる群から選択された成分、
 の中の1以上の成分と、を含む組成物である、

請求項3、

(A') 成分はポリビニルアルコールである、請求項2に記載の水溶性酸性組成物、

請求項4、

(A') 成分は平均分子量約50,000のポリアクリル酸である、請求項3に記載の水溶性酸性組成物、

請求項5、

前記ポリビニルアルコールは約100~600の重合度を持つ、請求項4に記載の水溶性酸性組成物、

請求項6、

成分(C')は H_2ZrF_6 , H_2TiF_6 、またはそれらの混合物である、請求項2に記載の水溶性酸性組成物、

請求項7、

成分(B')は平均分子量約50,000のポリアクリル酸である、請求項6に記載の水溶性酸性組成物、

請求項8、

前記ポリビニルアルコールは約100~600の重合度を持つ、約0.5~16g/lの

(4)

特許11-505571

在する、請求項7に記載の水溶性液性組成物。

請求項9。

成分(A')はポリエチレングリコールである、請求項1に記載の水溶性液性組成物。

請求項10。

成分(B')は平均分子量約50,000のポリアクリル酸である、請求項9に記載の水溶性液性組成物。

請求項11。

前記ポリエチレングリコールは約90,000~900,000の分子量を持ち、約0.3~16 g/l存在する、請求項10に記載の水溶性液性組成物。

請求項12。

成分A'は、約90,000~900,000の分子量を持ち、約0.3~16 g/l存在するポリエチレングリコールであり、前記フッ化酸はH₂ZrF₆、H₄TiF₆、またはそれらの混合物である、請求項2に記載の水溶性液性組成物。

請求項13。

成分(B')は平均分子量約50,000のポリアクリル酸である、請求項12に記載の水溶性液性組成物。

請求項14。

成分(A')は糖類でん粉である、請求項1に記載の水溶性液性組成物。

請求項15。

成分(B')は平均分子量約50,000のポリアクリル酸である、請求項14に記載の水溶性液性組成物。

請求項16。

前記糖類でん粉はシクロデキストリンであり、約0.5~16 g/l存在する、請求項15に記載の水溶性液性組成物。

請求項17。

成分(A')は約0.5~16 g/l存在する糖類でん粉であり、成分(C')がH₂ZrF₆、H₄TiF₆、またはそれらの混合物である、請求項2に記載の水溶性液性組成物。

物。

請求項18.

成分(B')は平均分子量約50,000のポリアクリル酸である、請求項17に記載の水溶性液性組成物。

請求項19.

約1.0~5.0のpHを有する請求項1に記載の水溶性液性組成物。

請求項20.

約1.0~3.5のpHを有する請求項2に記載の水溶性液性組成物。

請求項21.

アルミニウム及びその合金を処理する方法であり、水と

(A')ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、修飾でん粉及びその混合物からなる群から選択された約0.5~50g/lの水溶性または分散ポリマーと、

(B')アクリル酸、メタクリル酸及びそれらの塩のポリマー及びコポリマーの約0.5~50g/lとを含み、オプションとして以下の成分、

(C')H、TlF₃、H₂ZrF₆、H₂HfF₆、H₂AlF₆、H₂SiF₆、H₂GeF₆、H₂SnF₆、HBF₃及びそ

の混合物からなる群から選択された成分、

(D')チタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、ホウ素、アルミニウム、ゲイ素、ゲルマニウム及びスズの全ての水不溶性酸化物、水不溶性水酸化物、水不溶性炭酸化物及び水不溶性の元素形からなる群から選択された成分、

及び(E')Ti、Zr、Hf、B、Al、Si、Ge及びSnの全ての水溶性酸化物、水溶性炭酸化物、水溶性水酸化物からなる群から選択された成分、

の中の1以上の成分と、を含む水溶性液性組成物に前記アルミニウムを接触させることを含む方法である。

請求項22.

水溶性液性組成物が水と、

(A')ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、修飾でん粉及びその

(6)

特表平11-505571

混合物からなる群から選択された約0.5~50g/lの水溶性または分散ポリマーと、

(B')アクリル酸、メタクリル酸及びそれらの塩のポリマー及びコポリマーの約0.5~50g/lと、

(C') H_2TiF_6 、 H_2ZrF_6 、 H_2HfF_6 、 H_2AlF_6 、 H_2SiF_6 、 H_2GeF_6 、 H_2SnF_6 、 H_2BF_6 、及びその混合物からなる群から選択された全部で約0.01~7Mのフッ化成分とを含む、

さらにオプションとして以下の成分、

(D')チタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、ホウ素、アルミニウム、ケイ素、ゲルマニウム及びスズの全ての水不溶性酸化物、水不溶性水酸化物、水不溶性炭酸化物及び水不溶性の元素形からなる群から選択された成分、

及び(E')Ti、Zr、Hf、B、Al、Si、Ge及びSnの全ての水溶性酸化物、水溶性炭酸化物、水溶性水酸化物からなる群から選択された成分、
 の中の1以上の成分とを含む、請求項21による方法。

請求項22、

成分(A')はポリビニルアルコールである、請求項21に記載の方法。

請求項24、

前記水溶性液性組成物の成分(B')は約50,000の平均分子量を持つポリアクリル酸である、請求項23に記載の方法。

請求項25、

前記ポリビニルアルコールは約100~600の重合度を持ち、約0.5~10g/l水溶性液性組成物中に存在する、請求項24に記載の方法。

請求項26、

成分(A')はポリビニルアルコールであり、前記フッ化酸は H_2TiF_6 、または H_2ZrF_6 である、請求項22に記載の方法。

請求項27、

前記水溶性液性組成物の成分(B')は約50,000の平均分子量を持つポリアクリル酸である、請求項26に記載の方法。

請求項28.

前記ポリビニルアルコールは約100~600の重合度を持ち、前記水溶性液性組成物中に約0.5~16g/l存在する、請求項27に記載の方法。

請求項29.

成分(A')はポリエチレングリコールである、請求項21に記載の方法。

請求項30.

前記水溶性液性組成物の成分(B')は平均分子量約50,000のポリアクリル酸である、請求項29に記載の方法。

請求項31.

前記ポリエチレングリコールは約90,000~900,000の分子量を持ち、前記組成物中に約0.3~16g/l存在する、請求項30に記載の方法。

請求項32.

成分(A')は、約90,000~900,000の分子量を持ち、前記組成物中に約0.3~16g/l存在するポリエチレングリコールであり、前記フッ化量はH:2.FまたはH:1.Fである、請求項22に記載の方法。

請求項33.

前記水溶性液性組成物の成分(B')は、平均分子量約50,000のポリアクリル酸である、請求項32に記載の方法。

請求項34.

成分(A')が修飾でん粉である、請求項21に記載の方法。

請求項35.

前記水溶性液性組成物の成分(B')は平均分子量約50,000のポリアクリル酸である、請求項34に記載の方法。

請求項36.

前記修飾でん粉はシクロデキストリンであり、約0.5~16g/l存在する、請求項35に記載の方法。

請求項37.

成分(A')は、前記組成物中約0.5~16g/l存在する修飾でん粉であり、前記

(8)

特許11-505571

フッ化酸は H_2TfF_4 である。請求項22に記載の方法。

請求項38。

親和性水性懸濁液組成物の成分(B')は平均分子量約50,000のポリアクリル酸である。請求項37に記載の方法。

請求項39。

水性懸濁液組成物は約1.0～5.0のpHを有する。請求項31に記載の方法。

請求項40。

水性懸濁液組成物は約1.0～3.5のpHを有する。請求項22に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

メタル処理用の組成物とその方法

発明の背景発明の分野

本発明は、メタル表面を水性酸性組成物で処理することにより、あるいは処理後さらに従来の有機材をスーパーストック層でコートすることにより、メタル表面の腐食抵抗性を向上させる方法に関する。本発明の主たる目的は、6価クロムを本質的に含まないが、先行技術の6価クロム含有処理と同様にメタルを保護し、または6価クロムを含む処理液の安定性を改良することが可能な、保存に安定な、好ましくは、単一パッケージの処理法を提供するものである。本発明は、また上記の処理に用いられる組成物またはその中間物質を生成する、フッ化メタル酸と他のメタルまたはメタロイド含有物質との反応にも関する。

関連技術の説明

本発明の一般的な目的に合う非常に広範囲の物質が先行技術に開示されている。しかし、その多くは腐蝕上望ましくない6価クロム、または他の無機酸化剤を含む物質である。また、多くの先行技術の処理組成物は、他の物質と混合すると化学的または物理的に不安定な成分を含むので、処理用の単一パッケージ組成物は実用的ではない。

発明の説明

請求項や実施例を除き、または特に示される場合を除いて、物質の数または反応及び／又は使用の条件を示す本発明の数値は、発明の最も広い範囲を示す際に「約」という言葉で修飾されるものとする。示される数値の範囲内での発明が一般的には認められる。また、特に述べられる場合を除いて、パーセント、パート、比は重量によるものであり、ポリマーはオリゴマーを含み、本発明に関する目的にふさわしいか好ましい物質のグループまたはクラスについて記述されるときは、グループまたはクラスの2個またはそれ以上のメンバーの組合せを等しく該当であるがまたは好ましい。化学用語で成分を記述する時は、規定されている範囲

(10)

特許11-305571

おせに加えられた時の成分を示し、必ずしも混合された混合物の成分間の化学的相互作用を排除するものではない。物質をイオン型で記述する場合は、組成全体として静電的に中和する分量のカウンターイオンが存在していることを意味する(このような暗黙的に記述されたカウンターイオンは、可能な程度にイオン型で明白に記述されている他の成分の中から選択されることが好ましい。または、そのようなカウンターイオンは自由に選択してもよい。ただし、発明の目的に応じて適くカウンターイオンは避ける。)。 「モル」という用語やその変形は、正確に定義された分子の化合物に関する場合と同様に、存在する原子の数と型により定義される元素、イオン及び他のどんな化学種に対しても適用され得る。

発明の要約

チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ホウ素、アルミニウム、ケイ素、ゲルマニウム、及びスズからなる元素群から選択された、一種以上のメタルやメタロイド元素の溶解性フッ化酸成分(A)と、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ホウ素、アルミニウム、ケイ素、ゲルマニウム、及びスズからなる元素群から選択されたメタルやメタロイド元素の溶解性または細かく分散した形態(1)及びそのようなメタルやメタロイド元素の酸化物、水酸化物、及び炭酸化合物(2)等の一種以上の成分(B)とからなる水性組成物が、新規のメタル処理に用いられる組成物を生成するように化学的相互作用を起こし得ることが知られてきた。一般的に好まれているように、成分(B)が懸液ではなく分散液の場合、最初の組成物は1cmの厚さで可視光の散乱のため通常光学的に透明ではないので、目的の化学的相互作用が起こったかどうかは組成物の清澄化によって決定できる。上述の成分(A)と(B)とが水性組成物の前駆体中に両方とも充分高濃度に存在する場合、特に、(B)成分が溶解していたり非常に細かく分割されて分散している場合成分間の適当な化学的相互作用は、室温(20~25℃)で24時間の反応時間で起こる。機械的攪拌は、目的の化学的相互作用を促進するのに役立つかもしれない、役立つものであれば用いるのが好ましい。加熱は、30℃のような比較的低温でも、目的の化学的相互作用を促進するのに役立つ場合が多く、役立つ場合には加熱するのがよい。混合組成物の(A)、(B)両成分間の目的化学的相互作用は、上述の(A)、(B)両成分

の最初の混合物を長期間保存する際に生じる分層層の沈降傾向を除くか、または少なくとも著しく減少させる。

上述の化学的相互作用から得られる組成物は、メタル処理組成物として以下の

(C)成分と混合した後用いてもよい。(C)成分は、水解性または分散性ポリマー及び/又はコポリマーであり、好ましくは1以上の x -(N-R'-N-R'-アミノメチル)-4-ヒドロキシ-スチレン(但し $x=2, 4, 6$, 又は 8 , R'は1~4の炭素数のアルキル基、好ましくはメチル基を、R'は一般式 $H(CH_2O)_n$ 、 n は1~7、好ましくは3~5の整数をそれぞれ示す)のポリマー及びコポリマー(1-1)と、エポキシ樹脂、特に、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルのポリマーで末端が非重合基でキャップされているもの及び/又は加水分解されて水酸基になるエポキシ基をいくつか持つもの(1-2)と、アクリル酸、メタクリル酸、及びその塩のポリマーとコポリマー(1-3)とからなる群から選択されたもの(1)、または6個クロム及び任意ではあるが好ましくは3個クロムを含む組成物(2)のいずれかである。

Ti, Zr, Hf, B, Al, Si, Ge, 及びSnの少なくとも一つの金属性化合物、炭酸化合物または水酸化合物からなる他の成分(D)を、(A)、(B)両成分の相互作用の後、(C)成分を加えた後又は同時に加えてもよい。この目的には、「水溶性」は室温で少なくとも1%の水への溶解性を持つ事を意味し、「水不溶性」はこれ以下の水への溶解性を持つことを意味する。

得られた組成物は、腐食に対する優秀な抵抗性を与えるメタル表面の処理に適用であり、特に、その後保護コーティング等の有機被膜層による従来のコーティングを行う場合に適用である。

この組成物は、特に、鉄やスチール、トタン板やスチール、亜鉛や少なくとも50原子百分率の亜鉛を含むその合金に、最も好ましくはアルミニウムと少なくとも50原子百分率のアルミニウムを含むその合金に有用である。この処理は、メタルを組成物の液体フィルムでコーティングし、メタル表面でこのフィルムを乾燥するか、または単に腐食に対する抵抗性を改良するのに十分な時間組成物をメタル表面に接触させた後に洗浄し乾燥するものである。このような処理は、スプレー、液浸、及びその他の従来法により実施されてもよい。後者の方法が採用される時は、メタルを上記の(A)、(B)両成分を含む

(12)

特許11-505671

組成物に接触させ、メタルと(A)、(B)両成分を含むこの組成物との接触を止め、水で洗い、乾燥する前に、1以上の α -(N-R'-N-R'-アミノメチル)-4-ハイドロキシ-スチレン(但し $\alpha=2, 4, 5$, 又は6を、R'は1-4の炭素数のアルキル基、好ましくはメチル基を、R'は一般式H(CH₂OH), CH₂-からなる置換基を、nは1-7、好ましくは3-6の整数それぞれ示す)のポリマー及びコポリマーからなる水性組成物でメタルを処理するのがオプションとして有利である。

本発明はまた、途中の洗いの段階まで上述のメタル表面を効果的にコーティングする方法も提供する。この方法は、コートするメタル表面を洗浄にし(1)、余分の洗浄液を除くために洗浄されたメタル表面を水で洗い(2)、上述のコーティング組成物をメタル表面に接触させ(3)、コートしたメタル表面を乾燥する(4)、という工程を含む。

本発明の他の実施形態として、アルミニウムとその合金の表面をコーティングするための組成物とその方法を提供するものがある。ここでは、組成物は、ポリドニールアルコール、ポリエチレングリコール、修飾でん粉、それらの混合物からなる群から選択された少なくとも1つのアルコール基を有する水溶性または分散性ポリマー(A')と、アクリル酸、メタクリル酸及びその塩のポリマー及びコポリマー(B')と、オプションとして、上述の成分(A)に記載されたのと同じフッ化メタル酸からなる群から同じ好みで選択された成分(C')と、上述の成分(B)で記述された好みによりメタル及び/またはメタロイド元素とその酸化物、水酸化物、及び/または炭酸化物の成分中(D')と、前述の成分(D)で記述されたTi, Zr, Hf, B, Al, Si, Ge, 及びSnの少なくとも一つの可溶性酸化物、炭酸化物または水酸化物からなる群から選択された成分(E')との混合物及び水を含み、それらを好ましくは必須成分として、さらに好ましくは構成成分として含む。

上記の組成物の記述は、列挙されている成分間の不特定の化学的相互作用の可能性を排除するものではなく、本発明による組成物の成分を、そのような組成物を調製するとき一般的に構成成分として使用される形で記述されているものと理解されたい。実際、大抵の場合、メタルまたはメタロイド元素のオキシフッ素錯体を生成するか、あるいはフッ化メタル酸と接触加熱してその化合物を生成するような化学的相互作用が起こっているものと思われるが、本発明はそのような理

論により限定されるものではない。

好ましい実施形態の記述

本発明の一実施形態による方法で、1以上のメタル及び/またはメタロイド元素及び/またはその酸化物、水酸化物、及び/または炭酸化物との混合物中相互作用を起こすフッ化酸成分は、水への溶解性が充分よくなるように、 H_2TiF_6 、 H_2ZrF_6 、 H_2HfF_6 、 H_2AlF_6 、 H_2SiF_6 、 H_2GeF_6 、 H_2SnF_6 、 HBF_4 、及びその混合物からなる群から自由に選択してもよい。 H_2TiF_6 、 H_2ZrF_6 、 H_2HfF_6 、 H_2SiF_6 、 HBF_4 、及びその混合物が好まれ、 H_2TiF_6 、 H_2ZrF_6 、 H_2SiF_6 、及びその混合物がさらに好まれ、 H_2TiF_6 が最も好まれる。相互作用時のフッ化酸成分の濃度は、好ましくはリッター当たりのモル数（以下Mとする）として0.01～7Mの間が好まれ、さらに好ましくは0.1～6Mの間が好まれる。

メタル及び/またはメタロイド元素及び/またはその酸化物、水酸化物及び/または炭酸化物である成分(B)としては、好ましくは、ケイ素、ジルコニウム、及び/またはアルミニウムからなる群の中から選択され、さらに好ましくはシリカを含む。この成分は、充分に細かく分割されて水に分散され易い状態であれば、本発明の一実施形態の方法に用いてもよい。しかし、水への溶解性の低い成分に対しては、結晶形よりむしろアモルファスである方が好ましい。なぜならば、結晶成分は、もはや凝縮しない光学的に透明な組成物を得るために長時間の加熱及び/または高温での加熱が必要になるからである。溶液及び/またはケイ酸ゾルのようなゾルを用いてもよいが、それらは、後に述べるようなアルカリメタルイオンを本質的に含まないことが非常に好ましい。しかしながら、溶剤工程で製造されるシリカの分散を用いるのが一般的には最も好ましい。メタルまたはメタロイド元素の当量、またはその酸化物、水酸化物または炭酸化物の当量が、Ti、Zr、Hf、B、Al、Si、Ge、及びSnからなる群からのメタル及び/またはメタロイド元素の原子の全アボガドロ数（即ち 6.02×10^{23} ）を含む物質の量として、本記述の目的のために定義される。本発明の一実施形態により加熱される水性組成物中の成分(B)の全当量に対するフッ化酸成分(A)のモル比は、好ましくは1:1～50:1、さらに好ましくは1.5:1.0～20:1、さらにもっと好ましくは1.5:1.0～5.0:1.0。

[14]

特許11-304571

図ましい時は、本成分の組成物はその表面をシランカップリング剤で、または表面を酸化性化するもので処理してもよい。

本発明の一実施形態により、上述の成分(A)、(B)と水とを含む、好ましくはそれらを必須成分として、さらに好ましくは組成成分として含む可視光を放射する水性酸性組成物は、1 μ mの厚さで光学的に透明ではなく、及び/または凝固点から20℃の間の温度で少なくとも100時間放置すると固形相の沈降が目に見えるので、少なくとも21℃の温度に、オプションとして撹拌しながら充分な時間維持して、100時間、好ましくは1000時間保存した時に目に見える沈降が検出されないで(1)、かつ1 μ mの厚さで光学的に透明である(2)組成物を生成する。好ましくは、成分(A)、(B)の最初の混合物が維持される温度は25~100℃の領域に、さらに好ましくは30~80℃の領域であり、組成物が上述の温度領域に維持される時間は、好ましくは3~480分の領域内に、さらに好ましくは5~90分、さらに好ましくは10~30分の領域内である(これから先、分は省略される場合が多い)。成分(B)が、溶解した物及び/または親水性を下げる表面処理をしてない分装アルファマス種からのみ構成される場合、一般的に組成物を乾燥するためには、上記領域の中でより短時間でより低い温度が適当である。一方、成分(B)が分装固形組成物及び/または親水性を下げるために表面処理した固形物を含むときは、上記領域内で長時間及び/または高い温度が必要になる場合が多い。特に困難な場合は、圧力がかかってもよい装置を用い、100℃より高い温度で実施してもよい。

それとは独立して、上述の成分(A)、(B)を配合した水性酸性組成物のpHは、上述の少なくとも21℃での維持を開始する前では好ましくは0~4の領域、さらに好ましくは0.0~2.0の領域、さらにもっと好ましくは0.0~1.0の領域である。

上記のように調製された組成物はメタルの保護処理に適当である。しかしなが

ら、大抵の場合は、上述の成分(A)、(B)間の相互作用生成物と上述の3番めの成分(C)との混合により、さらに良い保護処理組成物が得られる。成分(C)を含む組成物を調製するためには、上述の成分(A)、(B)を含む組成物を、その相互作用を促進するのに充分な温度と時間で維持した後、必要なら30℃以下の温度にし、好ましくは、前述及び米国特許第4,963,596号に詳述(明白な本記述に反す

る部

分を除いて、この特許のすべての開示部が本記述にリファレンスとして取り込まれる) されている以下の成分と混合する。即ち、ポリ α -ヒドロキシステレンのポリヒドロキシアルキルアミノ誘導体 (1-1) と、エポキシ樹脂、等にビスフェノール A のジグリシジルエーテルのポリマー、オプションとして非重合基で端部がキャップされ及び/または水酸基に加水分解されたエポキシ基を幾つか持つもの (1-2) と、アクリル酸、メタクリル酸及びその塩のポリマー及びコポリマー (1-3) とからなる群より少なくともひとつ選択された水溶性または分散性ポリマー及び/またはコポリマー (1) と、6価クロムとオプションではあるが好ましくはメタル処理用に特にアルミニウム及びその合金の腐食を防ぐために従来から知られている 3 価クロムを含む組成物 (2) の少なくともひとつからなる成分と混合する。適当で好ましい水溶性ポリマーとその調製方法が米国特許第 4,962,598 号に詳述されている。上述の成分 (A) の全活性成分物に対する成分 (C) の固形物の重量比は、好ましくは 0.1~3、さらに好ましくは 0.2~2、さらにもっと好ましくは 0.20~1.6 の範囲内である。

上述の方法で調製された組成物は、本発明の別の実施形態に用いられる。上記の発明による組成物は、先行技術の類似の目的に使用される組成物に含まれる多くの成分を本質的に含まないことが普通の場合は好ましい。この組成物は、本発明による方法で直接にメタルに接触させるとき、以下の各成分を 1.0, 0.35, 0.10, 0.08, 0.04, 0.02, 0.01 または 0.001% 含むことが、以下に列挙された各々最小化された成分に対し連立に、この順序で順次好ましくなる。即ち、6価クロム、フェリシアニド、フェロシアニド、トリブデン又はタンダステン含有アニオン、硝酸塩や他の酸化剤 (他の酸化剤は硝酸塩の酸化当量として)、酸化剤ではないリン及び硫黄含有アニオン、アルカリメタルやアンモニウムカチオン、分子当たり 3 以上の水酸基を持ち 300 以下の分子量の有機化合物である。最小量のアルカリメタルやアンモニウムカチオンの使用は、組成物がメタル表面を少なくとも上述の成分 (A)、(B) を含む組成物に接触させた後直ちに処理メタル表面上で乾燥する本発明の方法に用いられる場合にも適用される。即ち、本発明による組成

(15)

特表平11-503571

前にメタル表面を洗滌せず、さらにメタル表面を乾燥前に水で洗う時、存在するアルカリメタルやアンモニウムイオンは通常充分に洗いにより除かれるので、その

後に施される保護コーティング等の有機溶剤による保護作用を本質的には損じない。また、最小量の6価クロムの使用が好まれるのは、6価クロムの公害的影響のためであり、公害に対する法的規制がない場合及び／または6価クロムを環境に悪影響を与えずに廃棄する経済的方法がある場合は、この限りではない。事実、図に上記された本発明の特殊な実施形態では、6価クロムが本発明による組成物に有利に用いられている。本発明の別の実施形態では、処理メタル表面の腐食抵抗性をさらに改良するために、本発明によるコーティングをした後であってペイント等による最終オーバーコーティングの前に、6価クロムを含む腐食抵抗物が後処理用として使用される。

図に上記した必須成分(A')と(B')を含むコーティング組成物を用いた、本発明に使用される他の主要なコーティング法が、アルカリメタルイオン、特に、水酸化ナトリウムや他の洗剤に存在するナトリウムにさらされるメタル表面の処理に、本発明による組成物による処理を施させた後に用いると有用であることが解った(メタル表面、特にアルミニウムに施される保護コーティング剤は、水不溶性であり、腐食を防止する。しかし、保護コーティングをされたメタル表面は、後でしばしばナトリウムイオンにさらされることが多い。先行技術の保護コーティングがナトリウムイオンにさらされると、イオン交換樹脂の働きのようにナトリウムイオンは、しばしばコーティング剤のアルミニウムと少なくとも部分的に置換すると思われる。この様な置換は、コーティングフィルムの水への溶解性を増し、水への感受性が高まる)。

処理表面に対するアルカリメタルイオンの不利な効果を抑える研究の途上、平均分子量約50,000のアクリル酸及びメタクリル酸と、その塩のポリマーと、コポリマー(1)と、ポリマー分子当たり少なくともひとつの水酸基を持つ水溶性または分散性ポリマー(2)とを混合することにより、処理表面をアルカリメタルイオンにさらす際に生ずる不利な効果を減少することができることが見出された。お

そらくこれは、アルコール性水酸基が酸基とのエステル化によりクロスリンクするためと思われる。本発明の特に好ましい実施形態では、メタル表面に接触させる組成物は水と、(A)成分0.5~50g/lと(B)成分0.5~50と、さらに好ましくは0.5~15g/lのポリビニルアルコールとからなる。この発明で用いられる

ポリビニルアルコールは好ましくは、75~95モル%加水分解された、平均重合度が100~600の低分子量ポリビニルアルコールである。

ポリマー分子当たり少なくともひとつの水酸基を持つ水溶性または分散性ポリマーなら何でも本発明の精神を逸脱せずに使用されてもよい。好ましいポリマーとその量としては、上述のポリビニルアルコール、0.5~15g/l、好ましくは0.5~1.2g/lの分子量90,000~900,000のポリエチレングリコール、0.5~15g/l、好ましくは0.5~10g/lのデキストリン、シクロデキストリンまたは修飾でん粉が挙げられる。

修飾でん粉という用語は該技術分野ではよく知られている言葉であり、でん粉からアセチル化、クロール化、酸水解、酵素処理により誘導された修飾の水溶性ポリマーのいずれかをいう。これらの反応により、安定で液状の溶液及びフィルム形ででん粉酢酸、でん粉エステル、でん粉エーテル等が得られる。ここで用いられるこれらでん粉誘導体はよく知られているものばかりである。

ヒドロキシアルキルでん粉エーテル及びでん粉エステルは、既知のエーテル化及びエステル化工程により得ることができる。これらのでん粉エーテル及びエステルは、0.01~0.6、好ましくは0.1~0.5の置換度(以後D、Sと略される)を持つべきである。以下に使用されるD、Sは、ヒドロキシアルキル基またはカルボニル基のような化学修飾置換基によるアンヒドログルコース単位当たりのでん粉水酸基の平均置換度を意味する。

酸化でん粉は、次亜塩素酸ナトリウム、二クロム酸カリウム、過マンガン酸ナトリウムのような適当な酸化剤によるでん粉の酸化を含む既知の工程により得ることができる。でん粉は、酸性、アルカリ性または中性条件下で酸化することができる。得られる生成物はカルボキシル基及びカルボニル基を含む。酸化でん粉は、0.01~1.0のD、O、値を持つことが好ましい。ここでD、O、値は、アンヒドロ

(18)

特許平11-805571

グルコース単位当たり導入されたカルボキシル基の数を指す。これらのでん粉誘導体とその生成法については、WhistlerとPaschallによる「Starch: Chemistry and Technology」第1巻、1963年、Academic Press、453-78頁に論じられている。

デキストリン及びシクロデキストリンは、酸性またはアルカリ性触媒下で糖等の加熱により、トウモロコシでん粉、ポテトでん粉、小麦でん粉等のでん粉部分

分解から生成するポリサッカライド生成物であり、複雑な性質を持つ。直鎖及び枝別れデキストリンは三つのタイプに分類される。加熱時間、温度、でん粉処理に用いる触媒により得られるタイプが異なる。このタイプは、白色デキストリン、黄色またはカナリア色デキストリン、及びイギリス玉に分類され、このようなデキストリンはすべて適当である。イギリス玉は褐色であるので、白色及びカナリア色デキストリンが好まれる。白色デキストリンは、必要に応じて、より容易に他の水溶性成分と混合するようにあらかじめセラチン化(糖液中水溶性化されている)なれていることが好ましい。デキストリンとその生成法とはよく知られていて、例えば、WhistlerとPaschallによる「op. cit.」第1巻、421頁と第11巻、332頁を参照できる。

本発明の組成物に使用されるでん粉水解物は、でん粉糖質として比較的新しいクラスに属する。このでん粉水解物は、これまで試みて来たようなでん粉糖質糖漿または酸処理または両者の組み合わせで生成される。でん粉水解物は、比較的低いデキストロース当量(以後、D.E.と省略される)をもつことが重要である。でん粉水解物は2-35、好ましくは5-25のD.E.を持つべきであり、最も好ましいD.E.値は8-15の範囲にある。(これから使用されるD.E.値は、Laff. Sch. cord法 [NBS Circular C-46, 195頁、及びFrederick J. Batesにより発刊されたPolarimetry, Saccharimetry, and Sugarsを参照]により測定されたパーセントデキストロースで表され、でん粉水解物中の溶解固形物の還元糖含量を指す)。

特に好ましい糖質でん粉としては、シクロデキストリンが挙げられ、これはα(1,4)結合の5以上のD-グルコシル残基含有する大環状非還元D-グルコシル

ポリマーである。シクロデキストリンについては、WhistlerとPaschallによる「op. cit.」, 第1巻, 209-224頁にさらに詳しく記述されている。

必要成分として(A)、(B)成分を含む本発明の組成物のpHは好ましくは1.0~5.0、さらに好ましくは1.0~2.0の範囲内である。

必要成分として(A')、(B')成分を用いる本発明の好ましい実施形態として、処理組成物には、0.2~19.0、好ましくは0.2~8.0g/lの(C')成分フッ化炭が添加混合される。

(C')成分としては、好ましくは、 H_2TlF 、 H_2ZrF_6 、 H_2SiF_6 、からなる群から選択

され、さらに好ましくは H_2TlF 、または H_2ZrF_6 である。

本発明のさらに別の実施形態として、上述の組成物でメタルを処理する方法がある。発明の一実施形態として、上述の水性組成物がメタル表面に塗られ、そこで乾燥されることが好ましい。例えば、液性フィルムによるメタルのコーティングは、液性組成物の容器に表面を浸したり、表面に組成物をスプレーしたり、液性組成物の容器に浸された下部ローラと上部ローラの間に表面を通してコーティングしたり、または、これらの方法を組み合わせて行うことで実施される。乾燥前に表面上に残るような余分の液性組成物は、重力下での排水、圧搾、ロール間の通過、等の簡便な方法により、乾燥前に除去される。

コートする表面が連続的な平面的なシートがコイルであり、かつグラビアロールコーティング機のような正確に制御できるコーティング装置を用いれば、単位面積当たり比較的小量の液性組成物が直接塗布に対して効果的に使用される。一方、使用するコーティング装置ではコーティング付加の精度が低レベルの場合正確なコーティングが難しいときは、さらに希釈した液性水性組成物を用い、同量の活性成分を含む薄い液体コーティングを行えば同様の効果が得られる。

いずれの場合でも、処理表面上で乾燥された成分(A)、(B)、(C)及び上述の成分中の活性成分の含量は、処理表面の単位平方メートル当たりのmg (以後 mg/m^2 と略記する)として、好ましくは1~500、さらに好ましくは5~300、さらにもっと好ましくは5~150である。

(20)

特許平11-505571

乾燥は湿気は露分野で知られる適宜な方法で実施してもよい。例えば、熱気乾燥や赤外線乾燥等が挙げられる。乾燥中のメタルの最高温度は、好ましくは30〜200で、さらに好ましくは30〜150で、さらにもっと好ましくは30〜75℃の範囲内である。また、乾燥はコーティング終了後、好ましくは0.5〜300、さらに好ましくは2〜50、さらにもっと好ましくは2〜10秒の時間内に終了されるべきである。

乾燥の別の実施形態によれば処理するメタルは、好ましくは25〜90、さらに好ましくは30〜85、さらにもっと好ましくは3〜60℃の温度範囲で、好ましくは1〜1,000、さらに好ましくは1〜300、さらにもっと好ましくは1〜30秒、上述の組成物と接触される。このように処理されたメタル表面は、さらに乾燥する前に

1回以上水で洗われる。この実施形態では、本発明による組成物で処理した後、少なくとも1回は炭水素水、蒸留水または純化した水で洗うことが好ましい。この実施形態ではまた、乾燥中のメタルの最高温度は、好ましくは30〜200、さらに好ましくは30〜150、さらにもっと好ましくは30〜75℃の範囲内であり、乾燥は、乾燥前後後に試料をメタルに接触させた後、好ましくは0.5〜300、さらに好ましくは2〜50、さらにもっと好ましくは2〜10秒間で終了する。

一般的に必要な特徴が上記されて来た本発明の方法では、上述の処理により得た乾燥表面に、引き続き、上述の本発明により形成されたコーティングと比べて薄い、ドライヤーコーティングまたは他の保護コーティングを実施してもよいし、その方が通常は好ましい。その他の保護コーティングは、一般的には、本発明に関連して、既知の技術として選択され実施されてもよい。このようにしてコーティングされた表面は、下記の例に示すように腐食に対する優れた抵抗性を待つことが期待されている。特に本発明に関連して使用される保護コーティングの好ましいタイプとしては、アクリル及びポリエステルをベースとするペイント、エナメル、ラッカー等が挙げられる。

本発明の方法が、上述のようにメタルの表面に処理層を形成した後の他の工程を含み、かつ所望クロムの放出が法的に規制されているが経済的に不利な環境条件で実施するときは、これら他のどのステップでも表面を、1.0、0.35、0.10

0.08, 0.04, 0.02, 0.01, 0.003, 0.001, 0.0002% (順次好ましくなる順番で) 以上の6個タロムを含む組成物で処理をしないことが一般的には好ましい。通常で好ましいタロムを含まない処理の例が、米国特許第4,983,596号に記載されている。しかしながら、ある例では6個タロムによって、処理メタル表面が使用と法的腐蝕に及ぼすコストを低減させるほどさらに十分な腐食保護を得るかもしれない。

本発明により処理されるメタル表面からまず汚染物質、特に有機汚染物質や外来の金属微粉及び/または液体物が取り除かれることが好ましい。このような精浄化は、熟練技術者に知られている。処理するメタル生産のタイプに応じた方法で実施してもよい。例えば、亜鉛メッキ鋼表面に対しては、生産を促進の熱アルカリクリーナーで精浄化し、さらに熱水で洗い、圧搾し、乾燥するのが好ましい。

アルミニウムに対しては、処理表面をまず、米国特許第4,762,638号(以降参考文献として取り込まれる)に開示されたものと同じ水溶性アルカリ性クリーナーがまたは米国特許第4,370,173号(以降参考文献として取り込まれる)に開示されている水溶性酸洗クリーナーに接触させることが好ましい。水溶性酸洗クリーナーに関しては、フッ化水素のようなフッ化物を精浄化を高めるために使用することも望ますべきであろう。使用するクリーナーのタイプにかかわらず、さらにアルミニウムは水で洗われ、その後、本発明に一致した組成物をここに開示された方法によりアルミニウムにコートしてもよい。

以下の限定しない実施例を考慮すれば、本発明の実態がさらに理解されるであろう。また比教例を参考にすると、発明の利益がさらによく理解されるであろう。

グループ 1

乾燥処理と成分(A)及び(B)

テスト方法及び他の一般条件

タイプ3103アルミニウムテスト片が15秒間54.4℃で28g/lのFARCO[®] Cleaner 308(Parker & American Division of Henkel Corp., Madison Heights

(22)

特表平11-505571

、Michigan、U.S.Aから商品として入手可能)を含む水溶性クリーナーでスプレークリーニングされた。洗浄した後、パネルは熱水で洗われて、圧搾され、乾燥されて、種々の実施例と比較例に対し以下に述べられる酸性水性組成物を用いてロールコーティングされた。

実施例と比較例の最初のグループに対しては、本発明により含有された酸性組成物が、約49℃の最高メタル温度をもたらす赤外線オーブンで瞬間乾燥された。このように処理されたサンプルは、以下に規定されている種々のペイント製品を用い、供給元の指示に従いさらにコートされた。T-曲げ試験は、American Society for Testing materials(以後ASTMと略す)法D4145-83による。インパクト試験は、ASTM法D2794-64E1による。塩スプレー試験はASTM法B-117-90基準による。酢酸塩スプレーテストはASTM法B-287-74基準による。湿度試験はASTMD2247-8基準による。沸騰水浸せき試験は以下のように実施された。即ち、2T曲げ及び逆インパクト変形が、処理されペイントされたパネル

に実施された。パネルはさらに10分間、大気圧下で沸騰水に浸された。T-曲げ及び逆インパクト変形によって最も影響を受けたパネルの損傷が調べられて、もともと剥がれていなかった損傷上の最初のペイントフィルムの割合が決定された。評価は、剥がれていなかったペイントのパーセントの10分の1の数値として報告される。このように、可能な最良の評価は、剥がれが無いことを意味する10であり、5の評価は50%剥がれたことを意味する。

特定組成物

実施例1

5.6パーツのアモルファス無機二酸化ケイ素]

396.2パーツの脱イオン水

58.6パーツの60%フッ化チタン酸(H₂TiF₆)水溶液

335.4パーツの脱イオン水

215.2パーツの4.1g/lのポリアクリル酸と4.0g/lのポリビニルアルコールとの混合水溶液

実施例 2

58.8 パーツの 60% フッ化チタン酸水溶液

546.0 パーツの脱イオン水

8.9 パーツのアモルファス無煙二酸化ケイ素

10.5 パーツの水酸化ジルコニウム

278.8 パーツの実施例 1 で用いた水溶性ポリマーの 10% 溶液

実施例 3

62.9 パーツの 60% フッ化チタン酸水溶液

336.6 パーツの脱イオン水

6.2 パーツのアモルファス無煙二酸化ケイ素

358.9 パーツの脱イオン水

241.5 パーツの実施例 1 で用いた 10% 水溶性ポリマー溶液

実施例 4

56.4 パーツの 60% フッ化チタン酸水溶液

56.4 パーツの脱イオン水

2.1 パーツの AeroallTM R-972 (表面処理分散シリカ)

667.0 パーツの脱イオン水

218.1 パーツの実施例 1 で用いた 10% 水溶性ポリマー溶液

実施例 5

58.8 パーツの 60% フッ化チタン酸水溶液

3.7 パーツのアモルファス無煙二酸化ケイ素

10.3 パーツの塩基性炭酸ジルコニウム

647.7 パーツの脱イオン水

279.3 パーツの実施例 1 で用いた 10% 水溶性ポリマー溶液

実施例 6

52.9 パーツの 60% フッ化チタン酸水溶液

297.3 パーツの脱イオン水

2.3 パーツのアモルファス無煙二酸化ケイ素

(24)

特許第11-505571

9.1パートの塩基性炭酸ジルコニウム

273.6パートの脱イオン水

364.8パートの実施例1で用いた10%水溶性ポリマー溶液

実施例7

11.0パートのアモルファス発煙二酸化ケイ素

241.0パートの脱イオン水

114.2パートの50%フッ化チタン酸水溶液

633.8パートの以下の構成成分から調製された水溶性組成物

5.41%の三酸化クロム(CrO_3)

9.55%の増白トウモロコシでん粉

94%の水

実施例8

656.0パートの脱イオン水

83.9パートの50%フッ化チタン酸水溶液

5.3パートの $\text{Cab-O-Sil}^{\text{TM}}$ M-57アモルファス発煙二酸化ケイ素

14.8パートの塩基性炭酸ジルコニウム

230.0パートのR I X 5355[®] (R I X 95928[®])ニボキシ樹脂分散;これはRhône-Poulencから市販されていて、ほとんどがビスフェノールAのジグリシルエーテルであるポリマーを固形分として40%含み、いくつかのニボキシ基が水酸基に転換されていて、ポリマー分子がリン酸基でキャップされている。

実施例9

656.0パートの脱イオン水

183.9パートの50%フッ化チタン酸水溶液

5.3パートの $\text{Cab-O-Sil}^{\text{TM}}$ M-57アモルファス発煙二酸化ケイ素

14.8パートの塩基性炭酸ジルコニウム

240.0パートのAccumer[®] 1510;これはRohm&Hassから市販されていて、分子重60,000のアクリル酸ポリマーを固形分として25%含む。

実施例10

835.2 パーツの脱イオン水

81.7 パーツの 50% フッ化チタン酸水溶液

5.3 パーツの Cab-O-SilTM M-5 アモルファス無水二酸化ケイ素

14.5 パーツの塩基性硫酸ジルコニウム

37.5 パーツの実施例 1 で用いた 10% 水溶性ポリマー溶液

222.6 パーツの AccunerTM 1512; これは Rhn 社 Hass から市販されていて、分子重 60,000 のアクリル酸ポリマーを固形分として 25% 含む。

実施例 1 ~ 6 及び 8 ~ 10 では、構成成分をかき混ぜながら示された順番で容器に加えた。(ガラス容器は組成物による化学的攻撃に感受的であるため、実験室レベルでも用いるべきではない。タイプ 316 のようなオーステナイトステンレススチールの容器や、テトラフルオロエチレンまたはクロロトリフルオロエチレンのポリマーのような低反応性プラスチック製、または完全にそれで内張りされた容器が適当のいくものである。実施例 4 以外の上記実施例では、シリカ成分を加えた後で次の成分を加える時、混合物は 38 ~ 43°C の範囲の温度に加熱され、20 ~ 30 分間この温度範囲に維持された。次に混合物の温度は 30°C 以下の温度に冷却され、残りの構成成分が攪拌しながら加えられ、各々加えた後溶液が透明になるまで攪拌された。

実施例 4 では、使用のシリカはシランで表面修飾した。その疎水性のためにこの種のシリカを含む混合物は、透明にするために 70°C で 1.5 時間加熱された。この工程の残りのステップは実施例 1 と同様であった。

実施例 7 では、列挙されている最初の 3 構成成分を一様に混合し、かき混ぜながら 20 ~ 30 分間 40 ± 5°C で維持した後冷却した。別の容器に、CrO₃ を約 15 倍重量の水に溶解した。この溶液に水の重量がその 24 倍になるようにトウモロコシでん粉のスラリーを加えた。6 価クロムの一部を 3 価クロムに還元するために 88 ± 6°C で混合物を 90 分間攪拌しながら混ぜた。最後にこの混合物をかき混ぜながら冷却し、さらに、あらかじめ加熱したフッ化チタン酸、二酸化ケイ素、水の混合物に加えた。この組成物は 6 価や 3 価クロム及び分散シリカを含む組成物に対して知られる方法で使用されるが、相分離を起こさずにはるかに安定に保存できる。

(26)

特表平11-505671

比較例 1

18.9パーツの60%フッ化チタン酸水溶液

383.6パーツの実施例1で用いた10%水溶性ポリマー溶液

617.5パーツの脱イオン水

比較例 2

18.9パーツの60%フッ化チタン酸水溶液

71.8パーツの実施例1で用いた10%水溶性ポリマー溶液

909.3パーツの脱イオン水

比較例1及び2では、各成分は示された順序でかき混ぜながら加えられ、メタル表面処理に使用する前までは加熱されなかった。

付加量、使用した特殊なペイント、及び上述のいくつかの組成物の試験結果を以下の表1から5に示す。

実施例2以外の全ての実施例による組成物の保存安定性は大変よく、少なくとも1500時間保存した後、相の分離は観察されなかった。実施例2に対しては微量の固形物の沈降が150時間後くらいに観察された。

表1: PPG Duracron™ 1000白色アクリルペイントで1回コートしたパネル

| 処理 | 洗 濯 水 | | フレイク 重 量 | 酢酸塩 X ²⁺ レ 504時間 | 湿度 1008時間 |
|------|-------|-------|------------------------------|--|--------------|
| | 2T曲げ | 1/2バネ | | | |
| 実施例1 | 9 | 10 | 65mg/m ² としてTi | e0-1 ⁺ s0-1 ⁺ | VB |
| // | 9 | 10 | 43mg/m ² としてTi | e0-1 ⁺ s0-1 ⁺ | VB |
| 比較例1 | 5 | 7 | 39mg/m ² としてTi | e0-1 ⁺ s0-2 ⁺ | D9 |
| // | 0 | 0 | 27mg/m ² としてTi | e0-1 ⁺ s0-2 ⁺ | D9 |
| 比較例2 | 7 | 8 | 65mg/m ² としてTi | e0-1 ⁺ s0-1 ⁺ | VB |
| // | 4 | 6 | 27mg/m ² としてTi | e0-1 ⁺ s0-1 ⁺ | Fm9 |

表2: Lily™ 黒色ポリエステルで1回コートしたパネル

| 処理 | 洗 濯 水 | | フレイク 重 量 | 酢酸塩 X ²⁺ レ 504時間 | 塩 X ²⁺ レ 1008時間 | 湿度 1008時間 |
|------|-------|-------|------------------------------|--|----------------------------------|-----------------|
| | 2T曲げ | 1/2バネ | | | | |
| 実施例2 | 10 | 10 | 54mg/m ² としてTi | e0-1 ⁺ sN | eN sN | VF ³ |
| 実施例3 | 10 | 10 | 64mg/m ² としてTi | e0-2 ⁺ s0-2 ⁺ | e0-1 ⁺ sN | VF ³ |

(28)

特許平11-505571

表3: Lily™ コロニアル白色ポリエステルで1回コートしたパネル

| 処理 | 洗 濯 水 | | 1-テング 量 量 | 酢酸塩 スプレー 504時間 | 塩 スプレー 1008時間 | 湿度 1008時間 |
|-------|-------|-----|------------------------------|--|-------------------------|-----------------|
| | 21時間 | 10分 | | | | |
| 実施例4 | 5 | 8 | 65mg/m ² としてTi | eN sN | eN sN | VF ⁹ |
| 実施例5 | 10 | 10 | 22mg/m ² としてTi | eN sN | eN sN | VF ⁹ |
| 実施例5 | 10 | 10 | 54mg/m ² としてTi | eN sN | eN sN | VF ⁹ |
| 実施例6 | 10 | 10 | 22mg/m ² としてTi | eO-1 ⁹ sN | eN sN | VF ⁹ |
| 実施例6 | 10 | 10 | 54mg/m ² としてTi | eO-1 ⁹ sN | eN sN | VF ⁹ |
| 実施例8 | 9.8 | 10 | 12mg/m ² としてTi | eN sO-1 ⁹ | eN sN | N |
| 実施例8 | 9.6 | 10 | 24mg/m ² としてTi | eN sO-1 ⁹ | eN sN | N |
| 実施例9 | 10 | 10 | 11mg/m ² | eN sO-1 ⁹ | eN sO-1 ⁹ | N |
| 実施例9 | 9.8 | 10 | 24mg/m ² | eO-1 ⁹ sO-1 ⁹ | eN sO-1 | N |
| 実施例10 | 9.8 | 9.8 | 17mg/m ² | eO-1 ⁹ sO-1 ⁹ | eN sN | VF ⁹ |
| 実施例10 | 9.9 | 10 | 25mg/m ² | eO-1 ⁹ sO-1 ⁹ | eN sN | VF ⁹ |
| 実施例10 | 9.9 | 10 | 33mg/m ² | eO-1 ⁹ sO-1 ⁹ | eN sN | VF ⁹ |

表4 : Valspar/Desoto™白色ポリエステルで1回コートしたパネル

| 処理 | 沸騰水 | | コティング 重量 | 酢酸塩 スプレー | | 湿度 1008時間 |
|------|------|------|------------------------------|--|-------------------------|-----------------|
| | 2T曲げ | 10分外 | | 504時間 | 1008時間 | |
| 実施例2 | 10 | 10 | 39mg/m ² としてTi | e0-1 ⁺ s0-1 ⁺ | eN sN | VF ⁺ |
| 実施例2 | 10 | 10 | 48mg/m ² としてTi | e0-1 ⁺ s0-1 ⁺ | eN sN | VF ⁺ |
| 実施例2 | 10 | 10 | 70mg/m ² としてTi | e0-2 ⁺ s0-1 ⁺ | e0-1 ⁺ sN | VF ⁺ |
| 実施例3 | 10 | 10 | 29mg/m ² としてTi | e0-2 ⁺ s0-1 ⁺ | eN sN | VF ⁺ |
| 実施例3 | 10 | 10 | 42mg/m ² としてTi | e0-1 ⁺ s0-1 ⁺ | eN sN | VF ⁺ |
| 実施例3 | 10 | 10 | 57mg/m ² としてTi | e0-1 ⁺ s0-1 ⁺ | eN sN | VF ⁺ |
| 実施例3 | 10 | 10 | 82mg/m ² としてTi | e0-2 ⁺ s0-2 ⁺ | e0-1 ⁺ sN | VF ⁺ |
| 実施例4 | 7 | 10 | 65mg/m ² としてTi | e0-1 ⁺ s0-1 ⁺ | eN sN | VF ⁺ |

表5 : Valspar™コロニアル白色ポリエステルで1回コートしたパネル

| 処理 | 沸騰水 | | コティング 重量 | 酢酸塩 スプレー | | 湿度 1008時間 |
|------|------|------|------------------------------|-------------------------|--|-----------------|
| | 2T曲げ | 10分外 | | 504時間 | 1008時間 | |
| 実施例2 | 10 | 10 | 54mg/m ² としてTi | eN sN | eN sN | Fm ⁺ |
| 実施例3 | 10 | 10 | 54mg/m ² としてTi | e0-1 ⁺ sN | e0-1 ⁺ s0-1 ⁺ | Fm ⁺ |

グループ11

スプレー処理と成分(A)及び(B)

以下に述べる結果を得るために、本発明によりメタル表面を処理する代替方法と、異なるアルミニウム合金が用いられた。特に、このグループのパート1では

(30)

特許平11-505371

、タイプ6252または5182アルミニウムテスト片が10秒間54.4℃で24g/lのP A R
C O[®] Cleaner305(Parker & Anshen Division of Henkel Corp., Madison
Heights, Michigan, U S A から商品として入手可能)を用いスプレークリー
ンされた。清浄化した後、パネルを熱水で洗い、5秒間本発明の各々の処理溶液(こ
れは、下記の表に示される濃度にさらに水で希釈することを除いては、既に実
施例番号で記述したものと同じである)をスプレーした。次にこれを冷水で洗い、
脱イオン水で引き続き洗い、ペイントする前に乾燥した。

以下の表での「O T 曲げ」のコラムには以下の試験手順の結果が記載される。

1. A S T M 法 D 4145-83に従いO T 曲げを実施する。
2. O T 曲げのあるテストパネルの領域とその隣接の平らな領域に一片の#610 S C
otch[®] テープをしっかりと張る。
3. 曲げ部とその隣接の平らな領域からテープをゆっくりはぎとる。
4. テープによりペイントが取り除かれなくなるまで、其のたび新しいテープ片
に変えて、ステップ2と3を繰り返す。
5. 以下のスケールにより、O-T曲げ部からペイントの剥離が観察された平ら
の領域への最大距離を記載する。

| ペイントの剥がれ(mm) | 評価 |
|--------------|-----|
| 0 | 5.0 |
| 0.20 | 4.9 |
| 0.30 | 4.8 |
| 0.6 | 4.5 |
| 1.6 | 4.0 |
| 2.4 | 3.5 |
| 3.2 | 3.0 |
| 4.0 | 2.5 |
| 4.8 | 2.0 |
| 5.6 | 1.5 |
| 6.4 | 1.0 |

| | |
|------|-----|
| 7.2 | 0.5 |
| >7.2 | 0 |

以下の表の「90分間の蒸気へのさらし」コラムには、以下のように実施された試験結果を記載する。

1. 圧力蒸気鍋またはオートクレーブ中、120℃の蒸気に90分間ペイントしたサンプルをさらす。
2. ペイントしたサンプルをクロスハッチする。即ち2本の垂直なカットを入れる。1.5mm間隔に別れた11の刃を持つGardnerクロスハッチ用道具を使用。
3. クロスハッチした領域にしっかり#610 Scotch[®]テープを張り、テープをはく。
4. テープによりペイントが剥ぎ取られなかったクロスハッチ領域を検査し、残存ペイントのパーセントの10分の1に相当する数値を記載する。
5. 10～50倍の顕微鏡を用い、クロスハッチ領域の剥れを肉眼で観察し、剥れのサイズと密度を評価する。

以下の表の「15分間溶液DOWFAX[®]2A1浸せき」コラムには、以下のような処理の後実施された試験結果が記載される。

1. DOWFAX[®]2A1を脱イオン水に溶かし、容積%で1%の溶液を調製する。
2. ペイントしたテストパネルをステップ1で調製した溶液に浸し、そのまま15分間維持した後、パネルを取り出して水で洗い、乾燥する。

DOWFAX[®]2A1はDOW Chemicalsから市販されており、供給元により45%活性ドデシルジフェニルオキシドジスルホン酸ナトリウム(active sodium dodecyl diphenyloxide disulfonate)と記されている。この処理の後の

「クロスハッチ」試験は、上記の「90分間の蒸気へのさらし」の後のステップ2～4に述べたのと同じ方法で実施した。「インパクト」試験は、ASTM D2794-84E1(20インチバウンドのインパクト)に述べられているように実施し、上記の「90分間の蒸気へのさらし」の後のステップ3～4に述べたのと同じ方法で実施した。「フェザリング」試験は以下のように実施した：実用ナイフを用い、テストパネルの裏側に少し曲がったV字を刻みつける。ハサミを用い底から刻み

(32)

特表平11-505671

にそって第12aa切る。試験用にV字の内側を曲げる。万方にサンプルを置き、ブライヤーを用いゆっくりと連続的に折り曲げられた部分を引っ張る。頂点に最も近い頂上端と頂上端に平行でありそこから19mm離れた線との間のパネル部分は無視する。パネルの残りの部分に關し、mm単位でフェザリングの残までの距離を測定する。最大測定値を記録する。

以上の手順による試験結果を以下の表6-8に示す。

表6: Valspar™ S-9009-139ペイントでペイントした5352合金パネル

| 発明 組成物 | 濃度 | pH | コチング 重 量 | OT曲げ | 90分間の 蒸気への曝し | |
|---------------|-----|-----|--------------------------------|------|-----------------|----------------|
| | | | | | 加圧時 | アクリル時 |
| 実施例1 | 1% | 2.7 | 4.0mg/m ² としてTi | 5 | 10 | 非常に少ない 小から中 |
| 実施例1 | 1% | 3.2 | 11.4mg/m ² としてTi | 5 | 10 | 少ない 小 |
| 実施例1 | 3% | 2.5 | 2.3mg/m ² としてTi | 5 | 10 | 非常に少ない 非常に小 |
| 清浄化のみ (比較) | N/A | | | 1.5 | 10 | 少ない 中 |

表7: Valspar™ S-9009-154ペイントでペイントした5352合金パネル

| 発明 組成物 | 濃度 | pH | コチング 重 量 | OT曲げ | 90分間の 蒸気への曝し | |
|-----------|----|-----|-------------------------------|------|-----------------|----------------|
| | | | | | 加圧時 | アクリル時 |
| 実施例1 | 1% | 2.7 | 4.2mg/m ² としてTi | 5 | 9-10 | 非常に少ない 小 |
| 実施例1 | 3% | 2.7 | 2.6mg/m ² としてTi | 5 | 9-10 | 非常に少ない 非常に小 |

表 8 : Valspar™ S-9835002 ペイントでペイントした 5182 合金パネル

| 発明 組成物 | 濃度 | pH | フリンク 厚 量 | 15 分間沸騰 DOWFAX™ 2A1 溶液 | | |
|-----------|-------|-----|--------------------------------|---------------------------|-----|--------|
| | | | | 死リグ | 速リグ | 7.5 リグ |
| 実施例 1 | 1 重量% | 2.9 | 7.9mg/m ² として Ti | 10 | 10 | 0.35mm |

このグループのパート II では、タイプ 5352 のアルミニウムを使用し、最後の乾燥ステップを除きパート I で用いた方法手順により実施し、さらに、本発明による組成物に接触させた後の洗剤脱イオン水に濡れたままの試験片を、パワードリブン圧搾ロールに通した。このロールは、試験片に乾燥前 60℃ の温度で最終処理液体組成物を多めにスプレーした後直ちに、試験片を水平に圧搾ロールに通すようにアレンジされている。実施例 11 と 13 では、最終ステップの処理液体は 4.0 μ Siemens/cm 以下の電気伝導度を持つ脱イオン水である。一方、実施例 12 では、最終ステップの処理液体は 35gal の Parcolene¹¹ 95A と 2.0gal の Parcolene¹² 98B とを 71 の脱イオン水に混合して得た。この溶液の pH は 5.18 であり、電気伝導度は 56 μ Siemens/cm であった。(Parcolene¹¹ は両者とも Parker & Anchem Division of Henkel Corp., Madison Heights, Michigan, U.S.A から商品として入手可能)。後者のタイプの最終液体は、ひとつのポリマーを含み、及び/または既に上述した 1 以上の γ -(N-R'-N-R'-アミノメチル)-4-ヒドロキシステレンのコポリマーを含む例である。

各実施例 11 ~ 13 では、以下の組成の濃縮液 II-II を用いた、

1892.7 パーツの脱イオン水

83.7 パーツの 60% フッ化チタン酸水溶液

5.3 パーツ Cab-O-Sil¹³ M-5 アモルファス無水二酸化ケイ素

12.3 パーツの塩基性炭酸ジルコニウム

これらの構成成分を上記の順序で機械的にかき混ぜながら混合した。但し、それぞれ加えた後、溶液が清澄になってから次の成分を加えた。二酸化ケイ素を加えた後すぐには混合物は透明にはならなかったが、加熱しなくても数分かき混ぜると清澄になった。

(34)

特許平11-505571

200gの濃縮液II-IIを希釈し、炭酸ナトリウムでpHを2.92±0.2に調整し、6 Lの実施例11と12の作業組成物を調製した。実施例13の作業溶液も同様な方法で調製した。但し、この場合、以下の点を除き米国特許第4,963,596号の11段39-45行の指示の従い調製した5gの濃縮ポリマーをきんだ。即ち、ポリマー溶液の調製を大量スケールで行ったこと；構成成分の割合を以下のように変えた点である。

、1241パートのPropasolTM P、109パートのRess M、173パートのN-メチルグルカミン、73.5パートの37%ホルムアルデヒド水溶液、398パートの脱イオン水（このうち125パートは該特許に記載されていない最終の添加のために保存し、残りを該特許に記載されているようにN-メチルグルカミンのスラリー用に使用した。）；特許記載の60～65℃の温度を57℃に下げた。

乾燥したテストパネルをペイント供給元の指示に従い、ValisparTM 9009-157ペイントでコートした。ペイントでコートしたパネルをグループIIのパート1に記載したのと同じ名前の試験に付した。その結果を表9に示す。

表 9

| 実施例番号 | Ti/m ² 中のmg | OT曲げ | 90分間の蒸気へのさらし | |
|-------|------------------------|------|--------------|-------|
| | | | 加湿材 | アクリル酸 |
| 11 | 3.6 | 4.5 | 10 | 4.5 |
| 12 | 4.8 | 4.9 | 10 | 4.5 |
| 13 | 5.4 | 4.8 | 10 | 4.0 |

グループII(と必要成分(A'), (B'))

実施例14

256パートの水道水と274パートのAcrysolTM A-1(Rohm & Hassから分子量50,000以下のアクリル酸ポリマーを25%固形分として含むものが市販されている。)を混合して第一濃縮液を調製した。951.3パートの水道水と66.7g/lのGohsanolTM GLO-5(低分子量ポリビニルアルコールであり、Nippon Gohseiから市販されている。)を、第1濃縮液に使用したのとは異なる容器を用いて混合して第2濃縮液を調製した。但し後者をゆっくりと水道水にかき混ぜながら加え、その

後温度を30分間でゆっくりかき混ぜながら49〜54℃に上げて、全てが溶解するまでかき混ぜた。

各濃縮液をそれぞれ、本発明のメタル表面処理に用いる組成物の最終容積の5容積%になるように、室温でかき混ぜながら大量の水に加えた。両方の濃縮液を

加えた後、さらに水を追加して処理解組成物の最終容積とした。これは4.1g/lのポリアクリル酸と4.0g/lのポリビニルアルコールとを含んだ。

この組成物を30〜60秒間浸し、またはスプレーして、アルミニウム表面と接触させた。その後、処理表面を処理解組成物との接触から取り、洗わないで室温で乾燥した。さらにそれから実際に使用される条件を模擬して5分間88℃の熱気オーブン中で焼いた。このように調製された表面を従来のペイントでペイントした。

実施例15-20

これらの各実施例では、処理解組成物は実施例14と一般的に同じ方法で調製される。即ち、水酸基含有ポリマーとポリアクリル酸成分の別々の濃縮液を調製し、これらの濃縮液のそれぞれ適当量を大量の水と混合し、追加成分を添加し、最終的に水を加えて目的の容積または量に調整した。次に、これらの組成物を実施例14に記載されているのと同じ方法でアルミニウム表面に塗布する。各実施例の処理解組成物中の特殊な活性構成成分及び濃度またはその量は以下の通りである。

実施例15: 4.1g/lのAcrysolTM A-1; 4.0g/lのGohsenolTM GLO-S; 1.2g/lのヘキサフルオログルコン酸。

実施例16: 4.1g/lのAcrysolTM A-1; 0.8g/lの約600,000以下の分子量のポリエチレングリコール。

実施例17: 4.1g/lのAcrysolTM A-1; 0.8g/lの約600,000以下の分子量のポリエチレングリコール; 1.2g/lのヘキサフルオログルコン酸。

実施例18: 4.1g/lのAcrysolTM A-1; 0.8g/lのデキストリン。

実施例19: 4.1g/lのAcrysolTM A-1; 0.8g/lのデキストリン; 1.2g/lのヘキサフルオロチタン酸。

実施例20: 651.4パートの脱イオン水; 83.7パートの50%フルオロチタン酸水溶液; 5.3パートのCa₂-O-SiTM M-5アモルファス無水二酸化ケイ素; 14.6パー

(36)

特許平11-805371

ツの塩基性炭酸ジルコニウム; 200パーツの AccuserTM 1510 (これは Rohm & Haas
sから市販されていて、分子量60,000のアクリル酸ポリマーを固形分として25%
含

む); 55.0パーツの GohzenolTM G L O-S。

[國際調查報告]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US95/05225

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(8) Please See Exam Sheet.
US CL : 148/243, 247, 251, 275, 324/33, 404, 413, 437, 441
According to International Patent Classifications (IPC) or to both national classifications and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Maximum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

U.S. : 148/243, 247, 251, 275, 324/33, 404, 413, 437, 441

Documentation searched other than maximum documentation, to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

DERWENT WORLD PATENT INDEX: FLUORZIRONIC, FLUOTITANIC, FLUOSILICIC, FLUDACID, ALUMINUM, METAL COATINGS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevance to claim No. |
|-----------|--|------------------------|
| Y | US, A, 3,873,348 (KIMURA) 25 March 1975, cols. 2-3. | 1-40 |
| Y | US, A, 4,191,596 (DOLLMAN) 04 March 1980, cols. 2-4. | 1-40 |
| Y | WO, A, WO85/05131 (AMCHEM PRODUCTS, INC.) 21 November 1985, pages 2-7. | 1-40 |
| Y | US, A, 4,719,036 (SOBATA) 12 January 1988, cols. 2-7. | 1-40 |
| Y | US, A, 5, 281,282 (DOLANI) 25 January 1994, cols. 3-7. | 1-40 |
| A | US, A, 5,158,622, 27 (REICHGOTT ET AL) OCTOBER 1992. | 1-40 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

| | |
|--|---|
| * Special categories of cited documents | * Documents published after the international filing date or priority date and are in conflict with the application but show no substantial principles or theory underlying the invention |
| * "A" documents defining the prior art of the art which is not essential to the present invention | * Documents of particular relevance the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| * "B" documents published on or after the international filing date | * Documents of particular relevance the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is considered with one or more other cited documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| * "C" documents which may have been or, priority claimed or which is cited to establish the prior art of the invention or other special reasons for citation | * "A" documents considered of the same patent family |
| * "D" documents relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means | |
| * Documents published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

Date of the actual completion of the international search

03 JULY 1995

Date of mailing of the international search report

08 AUG 1995

Name and mailing address of the ISA/US
Commissioner of Patents and Trademarks
Box PCT
Washington, D.C. 20531

Patent No. (793) 304-1220

Authorized officer

JEFFREY T. SMITH

Telephone No. (793) 304-2331

Form PCT/ISA/219 (revised sheet) (July 1992)

(38)

特表平11-505571

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP95/03225A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:
IPC (8):

C02K 3/02, 3/10, 3/20, 3/34, 3/38; C23C 21/00, 21/43, 21/54, 21/57; C23F 11/02, 11/12, 11/13

フロントページの続き

| | | | |
|----------------------------|-----------------------|--------------|-----|
| (51) Int. Cl. ³ | 識別記号 | F 1 | |
| C 23 F 11/12 | | C 23 F 11/12 | |
| | 101 | | 101 |
| | 102 | | 102 |
| (72) 発明者 | シェタインベッカー、レスター、イー、 | | |
| | アメリカ合衆国、ペンシルバニア州 | | |
| | 19454、ノースウェールズ ウェルシュ、 | | |
| | ロード 1308 | | |